

# ハロゲン系元素を骨格に持つ ナトリウムイオン伝導固体電解質の探索

大野 真之\*

## Exploration of Halide-based Na-ion Conducting Solid Electrolytes

Saneyuki OHNO\*

Solid-state batteries have attracted broad attention as a safer and better-performing alternative to conventional energy storage devices. Toward the commercial applications, it is a prerequisite to have highly conductive solid electrolytes which can establish stable interfaces with other components. Although the main-stream classes of materials for solid electrolytes have been ion-conducting oxides and sulfides, ion-conducting halides have recently emerged as a new class of promising materials. Oxides are chemically and electrochemically stable, but it requires a high-temperature treatment to establish sufficient ion transport pathways. Sulfides are more conductive and processible at room temperature, but their electrochemical stability, particularly oxidation stability, is limited due to sulfur in the structure. Meanwhile, halides possess relatively high ionic conductivity, are mechanically soft like sulfides, and are more stable under oxidative conditions. While highly conductive Li-ion conducting halides have been recently discovered, few materials are known to conduct sodium ions. Motivated by the fact that both lithium-conducting and sodium-conducting oxides and sulfides exist, we explored Na-containing halides and their transport properties to find Na-ion conducting halides.

### 1. 緒言

1991年に商品として世に出たリチウムイオン電池は、その高いエネルギー密度を武器に世界を変えてきた。しかし車やポータブルデバイスへの利用と普及に伴い、より安全性が問われるようになってきた。特に現行の電池に用いられる電解液は可燃性で、熱暴走を起し爆発的に燃焼する危険がある。そこで台頭してきた次世代蓄電技術が全固体電池であり、その実用へ向けカギとなる部材が電解液の代替となる難燃性固体電解質である<sup>1</sup>。リチウムイオン伝導硫化物や酸化物の固体電解質利用に向けた研究が盛んになされてきたが、2018年に塩化物や臭化物もメカノケミカル合成により高いリチウムイオン伝導度を実現できることが示されて以降、ハロゲン化物も新たな材料群として注目されている<sup>2</sup>。各々の材料群には特徴がある。硫化物系の材料は伝導度が高く、その柔らかさゆえに室温で押し固めることで十分にイオンの伝導パスを取ることが可能であるが、構造中の硫黄の酸化電位が低く電圧印加で容易に電気化学的に分解する。一方で酸化物系材料は酸化耐性が高く、広い電位で安定であるが、酸化物の硬くもろい機械特性故に、成形とイオン伝導パスの確保に高温での焼結プロセスが要求される。この二つの材料の中庸がハロゲン系材料である。高い酸化耐性と室温成形性を保持し、伝導度そのものも硫化物に近い。実際に高電位で動作する正極材料との compatibility も実験的に示されている。

硫化物や酸化物に匹敵するイオン伝導度を持つリチウムイオン伝導ハロゲン化物が台頭する一方で、高い伝導度を持つナトリウムイオン伝導ハロゲン化物は未だ見つかっていない。リチウムとナトリウムの化学的特性に共通項が多いこと、硫化物や酸化物においては高いイオン伝導度を保持するリチウム伝導体・ナトリウム伝導体が共に存在することが知られていることを動機として、本研究ではハロゲン化物中のナトリウムイオン伝導発現へ向けた設計指針の探索を行った。中でも移動カチオンの含有量の多い  $A_3BX_6$  の組成を持つ材料群に着目した。

### 2. $A_3BX_6$ 型材料群：構造と輸送の相関

$A_3BX_6$  の組成で表される材料群には様々な構造を持つハロゲン化物が存在する。メカノケミカル法を用いて高いイオン伝導度が観測された  $Li_3YCl_6$  (space group of  $P\bar{3}m1$ ) は六方晶構造を持ち、リチウムイオンは  $LiCl_6^{5-}$  八面体を取り、その間をホップして移動する<sup>3</sup>。リチウムをナトリウムに置き換えた  $Na_3BCl_6$  においても  $NaCl_6^{5-}$  と  $BCl_6^{3-}$  が構造構成要素となる。 $Na_3InCl_6$  の場合には塩素が六方最密構造を取り、 $z = 0.25$  の平面には  $NaCl_6^{5-}$  のみ (Na1)、 $z = 0.5$  の面内には

2022年3月4日 受理

\* 豊田理研スカラー

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

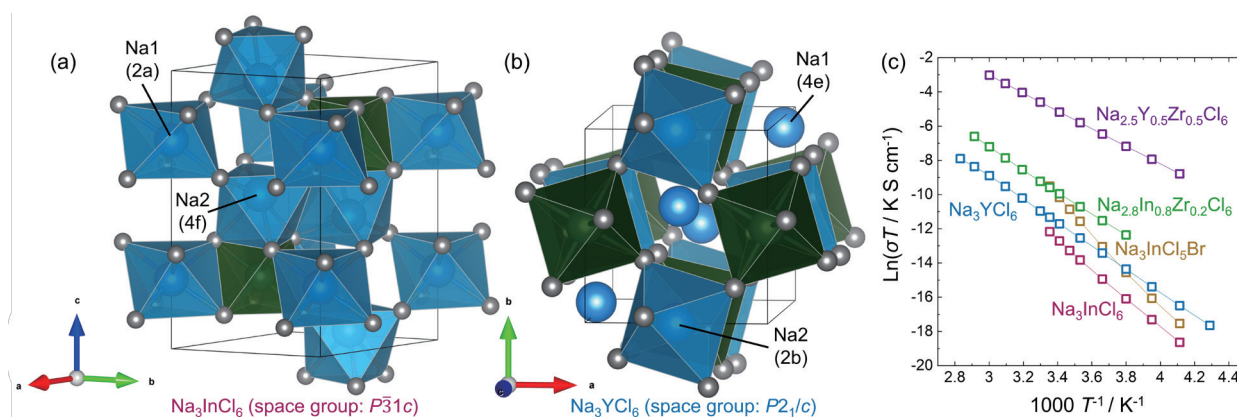


図1 (a)  $\text{Na}_3\text{InCl}_6$  の結晶構造。(b)  $\text{Na}_3\text{YCl}_6$  の結晶構造。(c) イオン伝導度のアレニウスプロット。今回探索した系の一部を記載。

$\text{NaCl}_6^{5-}$  ( $\text{Na}2$ ) と  $\text{InCl}_6^{3-}$  が形成されるよう  $\text{In}$  と  $\text{Na}$  が配置される (図1a参照)。 $\text{Na}_3\text{InCl}_6$  内では  $\text{Na}$  サイト間の距離が  $\text{Na}2$ - $\text{Na}2$  間、すなわち  $z = 0.5$  の面内方向で最小となる ( $4.14 \text{ \AA}$ ) ことから、面内での伝導が支配的で面外方向への移動は限定的であると予想される。 $\text{Na}_3\text{YCl}_6$  の結晶構造は、大きく歪んだダブルペロブスカイト構造 ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{C}_6$ :  $\text{A} = \text{Na}1$ ,  $\text{B}' = \text{Na}2$ ,  $\text{B} = \text{Y}$ ,  $\text{C} = \text{Cl}$ ) と見なすことができる (図1b)。こちらの構造においては  $\text{Na}$  サイト間距離は  $\text{Na}1$ - $\text{Na}2$  間で最も短くなる ( $4.19 \text{ \AA}$ ) ため、三次元の伝導パスを取ることを予想される。またいずれの構造中も  $\text{Na}$  サイトは全て占有率が1であることから、空孔を介するナトリウムイオン伝導が主なイオン輸送機構である場合、異価元素の導入による空孔形成が伝導向上に効果的であると予測される。実際にメカノケミカル法を用いて試料を合成し、X線回折により構造を確認後、温度依存のインピーダンス測定を用いてイオン輸送を計測した。その結果を図1cに示す。結晶構造中の  $\text{Na}$  伝導パスから予測された通り、 $\text{Na}_3\text{InCl}_6$  と  $\text{Na}_3\text{YCl}_6$  では  $\text{Na}_3\text{YCl}_6$  がより高いイオン伝導度を示した。更にいずれの系でも、 $\text{Zr}$  を金属元素に置換して構造中の  $\text{Na}$  量を減少させることで伝導が向上したことから、空孔を介した伝導機構が支配的であることが示唆された。測定された輸送の変化は構造変化に基づく予測に従っており、構造輸送相関はハロゲン系固体電解質探索においても強力な設計指針になると言える。

### 3. 格子ダイナミクスとイオン輸送

結晶構造の静的な変化がイオン輸送に及ぼす効果に加え、近年は格子の動的な変化がイオン輸送に及ぼす影響が取りざたされている<sup>4</sup>。図2は、局在するイオン周辺のポテンシャルを調和振動で近似した場合の概念図を示す。伝導イオンとアニオン副格子間の相互作用が弱まると、イオンが感じるポテンシャルは赤から緑へと変化する。その際、隣のサイトへの移動の障壁となっていたバリア (活性化エネルギー) が低下し、それに伴いイオン輸送が向上する。端的に言えばよりやわらかい材料が低い活性化エネルギーを保持しやすい。しかし、構造中の塩素をより分極率の大きな臭素で置換した場合、イオン伝導度の向上は見られるものの、それに伴い活性化エネルギーも増加し、前述の予測に反する結果が得られた。より詳細に結晶構造と格子ダイナミクスの変化を追いかけることで、今後一層結晶構造・格子ダイナミクス・イオン輸送の相関への理解を深めていく。

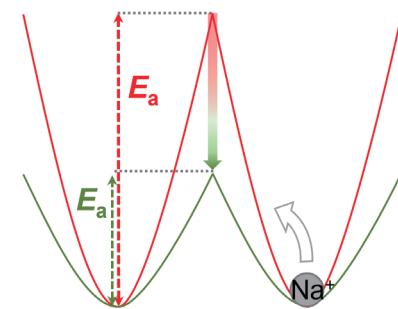


図2 格子ダイナミクス変化がイオン輸送へ及ぼす影響の概念図。

### REFERENCES

- 1) S. Ohno, A. Banik, G. F. Dewald, M. A. Kraft, T. Krauskopf, N. Minafra, P. Till, M. Weiss and W. G. Zeier, Materials Design of Ionic Conductors for Solid State Batteries, *Prog. Energy*, **2** (2020) 022001.
- 2) T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki and S. Hasegawa, Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries, *Adv. Mater.*, **30** (2018) 1803075.
- 3) R. Schlem, A. Banik, S. Ohno, E. Suard and W. G. Zeier, Insights into the Lithium Sub-Structure of Superionic Conductors  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ , *Chem. Mater.*, **33** (2021) 327-337.
- 4) T. Krauskopf, S. Muy, S. P. Culver, S. Ohno, O. Delaire, Y. Shao-Horn and W. G. Zeier, Comparing the Descriptors for Investigating the Influence of Lattice Dynamics on Ionic Transport Using the Superionic Conductor  $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{Se}_x$ , *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 14464-14473.